

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265211

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/04  
C04B 35/626  
C04B 35/043

(21)Application number : 2001-065385

(71)Applicant : OCHIAI TSUNEMI  
KYUSHU REFRACT CO LTD  
OYANAGI MITSUYUKI

(22)Date of filing : 08.03.2001

(72)Inventor : OCHIAI TSUNEMI  
TAKANAGA SHIGEYUKI  
OYANAGI MITSUYUKI

(54) PRODUCTION PROCESS OF GRAPHITE PARTICLE AND REFRACTORY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production process of graphite particles, which enables easy proceeding of carbon black graphitization for which a very high temperature is required in a conventional heating method, and also to provide a refractory that is excellent in thermal shock resistance, oxidation resistance and corrosion resistance and has a low carbon content.

SOLUTION: The graphite particle production process particularly involves performing graphitization of carbon black by induction heating, wherein, preferably, the production process also involves adding at least one element selected from metals, boron and silicon, to the resulting graphite particles from the carbon black graphitization stage. Thus, the objective refractory formed from a composition containing refractory aggregate and the graphite particle produced by the above production process, excellent in thermal shock resistance, oxidation resistance and corrosion resistance is produced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-265211  
(P2002-265211A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/626		C 0 4 B 35/00	A 4 G 0 4 6
35/043		35/04	E

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-65385 (P2001-65385)

(22) 出願日 平成13年3月8日 (2001.3.8)

(71) 出願人 595008928

落合 常巳

高槻市東上牧 2-3-6

(71) 出願人 000164380

九州耐火煉瓦株式会社

岡山県備前市浦伊部1175番地

(71) 出願人 501093594

大柳 満之

滋賀県大津市瀬田大江町横谷 1 番地の 5

龍谷大学内

(74) 代理人 100075960

弁理士 森 廣三郎 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラファイト粒子の製造方法とそれを用いた耐火物

(57) 【要約】

【課題】 通常の加熱方式では極めて高い温度を要するカーボンブラックの黒鉛化を容易に進行させることができるグラファイト粒子の製造方法を提供すること。また耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐食性に優れ、炭素含有量の少ない耐火物を提供すること。

【解決手段】 カーボンブラックを誘導加熱によって黒鉛化させることを特徴とするグラファイト粒子の製造方法によって、上記課題は達成される。グラファイト粒子に金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を含有させる製法が好適である。耐火骨材及び上記製法で製造されたグラファイト粒子を含有する組成物を成形してなる耐火物は耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐食性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンブラックを誘導炉中で誘導加熱して黒鉛化させることを特徴とするグラファイト粒子の製造方法。

【請求項2】 平均粒子径が500nm以下のカーボンブラックを黒鉛化させる請求項1記載のグラファイト粒子の製造方法。

【請求項3】 カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体又は該元素を含有する化合物とを誘導加熱して、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子を製造する請求項1又は2に記載のグラファイト粒子の製造方法。

【請求項4】 カーボンブラックとホウ素、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも一種以上の元素の単体とを誘導加熱する請求項3に記載のグラファイト粒子の製造方法。

【請求項5】 カーボンブラックと金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素のアルコールとを誘導加熱する請求項3記載のグラファイト粒子の製造方法。

【請求項6】 カーボンブラックと金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の酸化物と、該酸化物を還元する金属とを誘導加熱する請求項3記載のグラファイト粒子の製造方法。

【請求項7】 耐火骨材及び請求項1～6のいずれかに記載の方法で製造されたグラファイト粒子を含有する組成物を成形してなる耐火物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はグラファイト粒子の製造方法、特にカーボンブラックを誘導炉中で誘導加熱して黒鉛化させるグラファイト粒子の製造法に関する。中でも金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子である「複合グラファイト粒子」の製造方法に関する。また、該製造方法によって得られたグラファイト粒子を含有する耐火物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 カーボンブラックは、通常1μm以下の粒径を有する極めて微細な炭素質粉末である。現在、さまざまな粒径や形態のカーボンブラックが市販されており、インク、ゴム充填物など広く使用されている。かかるカーボンブラックを高温で加熱するとグラファイト構造が形成され、黒鉛化された微細粒子が得られることが知られている。

【0003】 特開2000-273351号公報には、カーボンブラック及び黒鉛化促進物質を含む混合物を2000～2500℃で加熱処理する黒鉛化カーボンブラックの製造方法が開示されている。ホウ素、ケイ素、ア

ルミニウム、鉄等の元素あるいはその化合物からなる黒鉛化促進物質とともに加熱することで、従来2800℃程度であったカーボンブラックの黒鉛化に必要な温度を2000～2500℃程度まで低下させることができるものである。

【0004】 また、炭素が高い熱伝導性を有し、またスラグ等の溶融物に濡れにくい性質を有していることから、炭素を含有する耐火物は優れた耐用を有する。そのため、近年各種の溶融金属容器の内張り耐火物として広く使用されている。例えば、耐火骨材としてマグネシアを用いた場合には、上記炭素の有する特性とマグネシアの有する溶融物に対する耐食性により、溶融金属容器の内張り耐火物として優れた耐用を発現する。

【0005】 しかしながら、炭素含有耐火物の使用が拡大するにしたがって、耐火物中の炭素の溶鋼中への溶出、いわゆるカーボンピックアップが問題となってきている。特に近年では鋼の高品質化の要求が一段と厳しく、より炭素含有量の少ない耐火物への要求が高まってきている。一方、容器からの熱放散の抑制や省エネルギー等の環境保護的な面から低熱伝導性の耐火物を使用することが望まれており、この点からも低炭素含有量の耐火物が求められている。

【0006】 従来、炭素含有耐火物に使用される炭素質原料として、鱗状黒鉛、ピッチ、コークス、メソカーボン等が主に使用されていた。低炭素含有量の耐火物を得るために、これらの炭素質原料の使用量を単純に減らしたのでは、耐熱衝撃性が低下するという問題が生じていた。この問題を解決するために、特開平5-301772号公報には、炭素質原料として膨張黒鉛を使用した耐火物が提案されている。その実施例には、焼結マグネシアを95重量部、膨張黒鉛を5重量部及びフェノール樹脂3重量部からなる耐火物原料組成物を混練、プレス成形した後300℃で10時間加熱処理して得られたマグネシア・カーボンレンガが記載されており、等量の鱗状黒鉛を用いた場合に比べて、耐スポーリング性が改善されることが記載されている。

【0007】 特開平11-322405号公報には、耐火性原料と炭素を含有する炭素質原料とを含む原料配合物において、該原料配合物の熱間残留分100重量%に対して前記炭素質原料の固定炭素分が0.2～5重量%であって、前記炭素質原料の少なくとも一部にカーボンブラックを使用したことを特徴とする低カーボン質の炭素含有耐火物（請求項5）が開示されている。当該公報ではカーボンブラックは非常に小さい粒子径を有しているため、耐火物組織中への分散度が顕著に高くなり、骨材粒子表面を微細なカーボン粒子で被覆することができ、高温においても長期にわたって骨材粒子同士の接触を遮断して、過焼結を抑制できると説明している。実施例には、マグネシア50重量部とアルミナ50重量部とからなる耐火骨材に、フェノール樹脂2.5重量部、ピ

ッチ 1 重量部及びカーボンブラック（サーマル） 1 重量部を配合してなる原料配合物を成形し、120～400℃でベーキングして得られた耐火物が記載されており、耐スポーリング性及び耐酸化損傷抵抗性に優れることが示されている。

【0008】特開 2000-86334 号公報には、耐火性骨材と金属からなる配合物に、比表面積が  $24\text{m}^2/\text{g}$  以下のカーボンブラックを外掛けで 0.1～10 重量％添加し、さらに有機バインダーを添加し、混練、成形後、150～1000℃の温度で加熱処理を施したスライディングノズル装置用レンガが記載されている。粒子径が大きく、球状の形状を有する特定のカーボンブラックを配合することで、充填性が良好になり、レンガ組織が緻密化して気孔率が低下するとされ、使用されるカーボンブラック自体が耐酸化性に優れることも併せて、耐酸化性に優れた耐火物が得られるというものである。実施例には、アルミナ 97 重量部、アルミニウム 3 重量部、フェノール樹脂 3 重量部、ケイ素樹脂 3 重量部及びカーボンブラック 3 重量部を配合してなる配合物を成形し、500 度以下の温度で加熱してなる耐火物が記載されており、耐酸化性に優れていることが示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】特開 2000-273351 号公報には、カーボンブラック及びホウ素等の黒鉛化促進物質を加熱処理して黒鉛化する方法が記載されているが、なお 2000～2500℃の加熱温度を要していた。工業的生産を考慮すると 2000℃を超える温度に加熱するには、エネルギー負荷が大きくなり、コストの上昇要因となってしまう。また、黒鉛化促進物質を含有しないカーボンブラック単独で黒鉛化するにはさらに高温を要していた。その上、そのような高温で加熱するには、加熱容器や炉材等の制限も大きかった。

【0010】また、特開 2000-273351 号公報に記載された黒鉛化したカーボンブラックの用途はリン酸型燃料電池の触媒用単体であり、かかる黒鉛化したカーボンブラックが耐火物の原料として有用であることについては記載されていないし、何ら示唆されてもいない。

【0011】特開平 5-301772 号公報に記載されているように、炭素質原料として膨張黒鉛を使用すると、その使用量が 5 重量％程度の低炭素質の耐火物においても、鱗状黒鉛を同量使用した場合に比べて良好な耐熱衝撃性が得られる。しかし、膨張黒鉛は非常に嵩の高い原料であるため、5 重量％程度の使用量であっても、耐火物の充填性が低くなり、熔融物に対する耐食性に劣る。また、耐火物使用中の炭素質原料の酸化消失も大きな問題であった。

【0012】特開平 11-322405 号公報及び特開 2000-86334 号公報には、炭素質原料としてカーボンブラックを使用する例が開示されている。いずれ

の公報においてもカーボンブラックの採用によって耐スポーリング性が改善されるとされているが、耐食性、耐酸化性は未だ十分ではなかった。

【0013】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、カーボンブラックを誘導加熱によって黒鉛化する方法を提供するものである。また、誘導加熱によって黒鉛化すると同時に金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を含有するグラファイト粒子である「複合グラファイト粒子」を製造する方法を提供するものである。さらに、本発明の他の目的は、耐食性、耐酸化性、耐熱衝撃性に優れた炭素含有耐火物を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題は、カーボンブラックを誘導炉中で誘導加熱して黒鉛化させることを特徴とするグラファイト粒子の製造方法を提供することによって解決される。かかる加熱方法を採用することで、通常の加熱方式では極めて高い温度を要する黒鉛化を容易に進行させることができる。このとき平均粒子径が 500 nm 以下のカーボンブラックを黒鉛化させることが好適である。

【0015】カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素の単体又は該元素を含有する化合物とを誘導加熱して、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を含有するグラファイト粒子を製造する方法が好適である。グラファイト粒子にこのような炭素以外の元素を含有させることで、グラファイト粒子の酸化開始温度が高くなり、耐酸化性及び耐食性が改善され、ひいてはこのグラファイト粒子を原料として得られる耐火物の耐酸化性及び耐食性が改善されるからである。

【0016】カーボンブラックとホウ素、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも一種以上の元素の単体とを誘導加熱するグラファイト粒子の製造方法も好適である。元素単体と加熱することで炭化物生成時の発熱を利用して反応を進めることができ、この反応熱を用いて自己燃焼合成方法により容易に黒鉛化させることが可能だからである。

【0017】カーボンブラックと金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素のアルコラートとを誘導加熱するグラファイト粒子の製造方法も好適である。単体であると発火しやすく危険な元素の場合にアルコラートとすることで取り扱いを容易にでき、粉塵爆発等の危険性が少なくなるからである。

【0018】カーボンブラックと金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素の酸化物と、該酸化物を還元する金属とを誘導加熱するグラファイト粒子の製造方法も好適である。このような組み合わせによって、酸化物を構成している元素を容易に還元してグ

ラファイトに含有させることができる。

【0019】耐火骨材及び上記方法で製造されたグラファイト粒子を含有する組成物を成形してなる耐火物は、本発明の有用な実施態様である。グラファイト粒子はカーボンブラックに比べて結晶構造が発達しているため、酸化開始温度が高く耐酸化性に優れるとともに耐食性にも優れ、熱伝導率も高い材料である。ナノメータ・オーダーの微細なグラファイト粒子を使用することで、気孔を分割しその構造の制御ができるとともに、粒子自体の耐食性及び耐酸化性が改善され、結果として、耐熱衝撃性、耐食性及び耐酸化性に優れた耐火物が得られるものである。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】本発明はカーボンブラックを誘導炉中で誘導加熱して黒鉛化させることを特徴とするグラファイト粒子の製造方法である。カーボンブラックは、現在容易に入手可能なナノメータ・オーダーの粒子サイズの炭素質微粒子であって、粒子径や会合状態、表面状態など、目的に合わせて各種の銘柄の入手が容易である。例えばカーボンブラック自体を耐火物原料として用いることは先行技術の欄でも説明したように、既に知られていたが、それでは耐食性、耐酸化性が不十分であった。それを黒鉛化することで、結晶構造が発達し、酸化開始温度が高く耐酸化性に優れるとともに耐食性にも優れ、熱伝導率も高い材料とすることができたものである。

【0021】原料とするカーボンブラックは特に限定されるものではないが、平均粒子径が500nm以下のカーボンブラックを黒鉛化させることが好適である。このような極めて微細な粒子サイズのグラファイト粒子を使用することで、耐火物原料として使用する際に、耐火物のマトリックス中の気孔構造を微細なものとすることができるのである。従来耐火物原料として使用されていた鱗状黒鉛あるいは膨張黒鉛はいずれも平均粒径が1 $\mu$ mを大きく超えるものであって、マトリックス中の微細な気孔構造を発現することができなかったが、本発明の微細なグラファイト粒子を使用することでかかる気孔構造が実現したものである。

【0022】原料とするカーボンブラックの平均粒子径は好適には200nm以下であり、より好適には100nm以下である。また、平均粒子径は通常5nm以上であり、好適には10nm以上である。平均粒子径が500nmを超えたのでは、耐火物原料として使用する際に気孔構造を微細なものにすることができないし、5nm未満の場合には取り扱いが困難になる。ここでいう平均粒子径とは、カーボンブラック粒子の一次粒子の数平均粒子径をいう。したがって、例えば複数の一次粒子が会合した構造を有する粒子の場合には、それを構成する一次粒子が複数含まれているとして算出される。かかる粒子径は電子顕微鏡観察によって計測が可能である。

【0023】原料とするカーボンブラックは、具体的には、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック、ケッチェンブラック等のいずれを用いることも可能である。

【0024】好適なものとしては、ファースト・エクストルーディング・ファーンブラック (FEF)、スーパー・アブレーション・ファーンブラック (SAF) 及びハイ・アブレーション・ファーンブラック (HAF)、ファイン・サーマル・ブラック (FT)、ミディウム・サーマル・ブラック (MT)、セミ・レインフォーシング・ファーンブラック (SRF)、ジェネラル・パーパス・ファーンブラック (GPF) 等の各種のカーボンブラックが挙げられる。このとき、複数種のカーボンブラックを配合して原料として用いてもよい。

【0025】本発明は上記のようなカーボンブラックを原料として用い、誘導炉中で誘導加熱して黒鉛化させることを特徴とするグラファイト粒子の製造方法である。誘導加熱とは、時間的に変化する磁界が導体中に誘起する誘導電流によって物質を温度上昇させ、これによって加熱する方法である。すなわち、誘導電流を流すことのできるような誘導炉中でカーボンブラックを誘導加熱することで、カーボンブラックを黒鉛化するものである。

【0026】黒鉛化に使用される誘導炉の構造は特に限定されるものではないが、銅線等の導体から形成されるコイルの内側に導体からなる発熱体を配置し、コイルに交流電流を流すことで加熱するような構成が挙げられる。この構成においては、コイルに特定の周波数を有する電流、例えば高周波電流を流すことで、コイル内で磁界がその周波数に対応して変化し、それによって発熱体中を誘導電流が流れ、発熱体が発熱するものである。本発明では高温に耐える発熱体である必要があることから、かかる発熱体がカーボン製であることが好適である。また、カーボンブラックは微粉末であることからこれを入れることのできる容器の形状の発熱体を使用することが好適である。

【0027】カーボンブラックが黒鉛化されることで、X線回折測定において、結晶構造に由来するピークが観察されるようになる。そして、黒鉛化が進行するにしたがって、格子間距離が短くなる。グラファイトの002回折線は黒鉛化の進行とともに広角側にシフトするが、この回折線の回折角 $2\theta$ が格子間距離(平均面間隔)に対応している。本発明においては格子間距離 $d$ が3.47Å以下であるグラファイトとすることが好適である。格子間距離が3.47Åを越える場合は、黒鉛化が不十分であり、例えば、耐火物の原料に用いた場合に、耐熱衝撃性、耐酸化性、耐食性が不十分となる場合がある。

【0028】本発明においては、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体又は該元素を含有する化合物とを誘導加

熱して、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子を製造する方法が好適である。このとき、誘導加熱する際に燃焼合成法によって炭素以外の元素を含有させることが好適である。グラファイト粒子にこのような炭素以外の元素を含有させ、いわば「複合グラファイト粒子」とすることで、グラファイト粒子の酸化開始温度が高くなり、耐酸化性及び耐食性が改善され、ひいてはこの複合グラファイト粒子を原料として得られる耐火物の耐酸化性及び耐食性が改善される。

【0029】ここで、グラファイト粒子が含有する、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の具体例としては、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、クロム、コバルト、ニッケル、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、ホウ素及びケイ素の各元素が挙げられる。なかでも、耐火物の耐酸化性及び耐食性の改善のために好ましいものとして、ホウ素、チタン、ケイ素、ジルコニウム及びニッケルが挙げられ、ホウ素及びチタンが最適である。

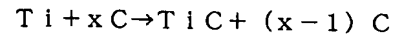
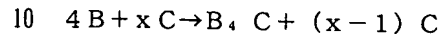
【0030】グラファイト粒子中での各元素の存在の仕方は特に限定されるものではなく、粒子内部に含有されていても良いし、粒子表面を覆うような形で含まれていても良い。また各元素は、その酸化物、窒化物、ホウ化物あるいは炭化物として含まれることができるが、好適には酸化物、窒化物、ホウ化物あるいは炭化物のような化合物として含有される。より好適には炭化物あるいは酸化物として含有される。炭化物としては $B_4C$ や $TiC$ が例示され、酸化物としては $Al_2O_3$ が例示される。

【0031】炭化物はグラファイト粒子の中で、適宜グラファイトを構成する炭素原子と結合するような形で含まれている。しかしながら、全量がこのような炭化物になったのでは、グラファイトとしての性能が発揮されず好ましくないので、グラファイトの結晶構造を有していることが必要である。このようなグラファイト粒子の状態はX線回折によって分析可能である。例えば、グラファイトの結晶に対応するピークの他に、例えば $TiC$ あるいは $B_4C$ といった化合物の結晶に対応するピークが観察される。

【0032】金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子を製造するに際し、カーボンブラックと、金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体とを誘導加熱するグラファイトの製法が好適である。元素単体と加熱することで燃焼合成による炭化物生成時の発熱を利用して反応を進めることができるからである。具体的には、カーボンブラックとホウ素、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、チタン及びジルコニウムから選ばれる少なくとも1種以上の元素の単体とを誘導加熱する

グラファイト粒子の製造方法が好適である。これらの元素は炭化物を生成することが可能であり、この反応熱を用いて自己燃焼合成方法により合成が可能だからである。自己の反応熱を利用できるために、炉内の温度を、カーボンブラック単独を黒鉛化する場合に比べて低くすることができる。

【0033】例えば、ホウ素と炭素との燃焼合成の反応式、及びチタンと炭素との燃焼合成の反応式はそれぞれ以下の式のとおりである。



これらの反応はいずれも発熱反応であり、自己燃焼合成が可能である。

【0034】金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子を製造するに際し、カーボンブラックと金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素のアルコールとを誘導加熱するグラファイト粒子の製造方法も燃焼合成による発熱が利用できて好適である。単体であることで取り扱いを容易にでき、粉塵爆発等の危険性が少なくなるからである。

【0035】ここでいうアルコールはアルコールの水酸基の水素を金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換したものであり、 $M(OR)_n$ で表されるものである。ここでMとしては1~4価、好適には2~4価の元素が使用されるが、好ましい元素としてマグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ホウ素、ケイ素が例示される。nは元素Mの価数に対応し、1~4の整数、好適には2~4の整数である。またRは有機基であれば特に限定されないが、好適には炭素数1~10のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基等を例示できる。これらのアルコールの一種のみを用いても良いし、複数種のアルコールを併用しても良い。また、元素単体や酸化物等とアルコールを併せて用いても良い。

【0036】金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含有するグラファイト粒子を製造するに際し、カーボンブラックと金属、ホウ素及びケイ素から選ばれる少なくとも1種以上の元素の酸化物と、該酸化物を還元する金属とを誘導加熱するグラファイト粒子の製造方法も燃焼合成による発熱が利用できて好適である。このような組み合わせによって、金属が酸化物を還元し、酸化物を構成していた元素をグラファイトに含有させることができる。例えば、カーボンブラック、アルミニウム及び酸化ホウ素を加熱すると、まず酸化ホウ素がアルミニウムによって還元されてホウ素単体となり、これがカーボンブラックと反応して、炭化ホウ素が得られる。化学式で示すと以下のとおりである。4

$Al + 2B_2O_3 + xC \rightarrow 2Al_2O_3 + B_4C + (x-1)C$  また、カーボンブラック、アルミニウム及び酸化チタンとを反応させた場合の化学式は次のとおりである。 $4Al + 3TiO_2 + xC \rightarrow 2Al_2O_3 + 3TiC + (x-3)C$  これらの反応も発熱反応であり、燃焼合成が可能であり、炉内の温度をそれほど高温にしなくても黒鉛化が可能である。

【0037】上記のような製造方法によって製造されるグラファイト粒子は、各種用途に使用可能である。中でも、耐火物原料として使用した場合に特に有用である。耐火骨材及び上記方法で製造されたグラファイト粒子を含有する組成物を成形してなる耐火物は、本発明の有用な実施態様である。グラファイト粒子はカーボンブラックに比べて結晶構造が発達しているため、酸化開始温度が高く耐酸化性に優れるとともに耐食性にも優れ、熱伝導率も高い材料である。ナノメータ・オーダーの微細なグラファイト粒子を使用することで、気孔を分割しその構造の制御ができるとともに、粒子自体の耐食性及び耐酸化性が改善され、結果として、耐熱衝撃性、耐食性及び耐酸化性に優れた耐火物が得られるものである。

【0038】本発明のグラファイト粒子と混合される耐火骨材は特に限定されるものではなく、耐火物としての用途、要求性能に基づいてさまざまなものを用いることができる。マグネシア、カルシア、アルミナ、スピネル、ジルコニア等の耐火性酸化物、炭化ケイ素、炭化ホウ素等の炭化物、ホウ化カルシウム、ホウ化クロム等のホウ化物、窒化物等を耐火骨材として用いることができる。なかでも、低炭素質であることの有用性を考慮すれば、マグネシア、アルミナ及びスピネルが好適であり、マグネシアが最適である。マグネシアとしては、電融あるいは焼結マグネシアクリンカーが挙げられる。これらの耐火骨材は、粒度調整された上で配合される。

【0039】このとき、耐火骨材 100 重量部及び前記グラファイト粒子 0.1~10 重量部からなる耐火物原料組成物が好適である。グラファイト粒子の配合量が 0.1 重量部未満の場合には、グラファイト粒子添加の効果がほとんど認められない場合が多い。好適には 0.5 重量部以上である。一方、グラファイト粒子の配合量が 10 重量部を超える場合には、カーボンピックアップが激しくなるし、容器からの熱放散も著しくなるとともに、耐食性が低下してくる。好適には 5 重量%以下である。

【0040】さらに、本発明の耐火物原料組成物に使用する結合剤としては、通常の有機バインダーあるいは無機バインダーを使用することができる。耐火性の高い結合剤としては、フェノール樹脂あるいはピッチ等の有機バインダーの使用が好適であり、耐火物原料の濡れ性や、高残炭性の点からフェノール樹脂がより好適である。有機バインダーの含有量は特に限定されないが、耐火骨材 100 重量部に対して 1~5 重量部程度が適当で

ある。

【0041】本発明の耐火物を得るための耐火物原料組成物は、炭素質原料としてグラファイト粒子を使用するものであるが、グラファイト粒子と他の炭素質原料を併用しても構わない。例えば、黒鉛化されていないカーボンブラックを配合する場合には、黒鉛化したものよりはコストが低くて済み、コストと性能のバランス上、両者の混合物を使用することが好ましい場合がある。また、同様の理由から、鱗状黒鉛、膨張黒鉛等の他のグラファイト成分と混合使用しても良いし、ピッチやコークス等と混合使用しても良い。

【0042】また、本発明の耐火物原料組成物は、本発明の趣旨を阻害しない範囲内で上記以外の成分を含有していても構わない。例えば、アルミニウム、マグネシウム等の金属粉末、合金粉末やケイ素粉末などを含有していても良い。また、混練するに際して、適量の水あるいは溶剤を加えても構わない。

【0043】こうして得られた耐火物原料組成物を混練し、成形し、必要に応じて加熱することによって本発明の耐火物が得られる。ここで、加熱する場合には、高温で焼成しても構わないが、例えばマグネシアれんがなどの場合には、通常 400 度以下の温度でベーキングするのみである。

【0044】いわゆる不定形耐火物は、不定形状態にある場合には耐火物原料組成物であると考えられる。また、不定形耐火物の形態が一定のものとなった場合には、成形してなる耐火物であると考えられる。例えば炉壁に吹き付けられた形状であっても、一定の形態を有していれば成形してなる耐火物である。

【0045】こうして得られた耐火物は、耐食性、耐酸化性及び耐熱衝撃性に優れているので、高品質の冶金製品を得るための炉材として極めて有用である。

【0046】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を説明する。実施例中、各種の分析方法、評価方法は以下の方法に従って行った。

【0047】(1) 平均粒子径の観察方法

透過型電子顕微鏡を用いて、100000 倍の倍率で試料を撮影した。得られた写真から、直径の数平均値を得た。このとき、試料の粒子が会合している場合には、それらを別個の粒子であると考えて、平均一次粒子径として得た。

【0048】(2) グラファイト格子間距離の算出方法  
対象となるグラファイト粉末を粉末 X 線回折装置を用いて測定した。測定波長  $\lambda$  は、銅の  $K\alpha$  線の波長である 1.5418 Å である。X 線回折測定で得られた結晶ピークのうち、 $2\theta$  の値が  $26^\circ$  付近にある大きなピークが、グラファイトの 002 面に相当するピークである。これから、グラファイトの格子間距離  $d$  (Å) を、以下の式によって算出した。

10

20

30

40

50

$$d = \lambda / 2 \sin \theta$$

【0049】(3) 1400℃加熱処理後の見掛け気孔率及びかさ比重

50×50×50mmに切断した試料を電気炉内のコークス中に埋めて、一酸化炭素雰囲気下、1400℃で5時間加熱処理した。処理後の試料を室温まで放冷した後、JIS R2205に準拠して見掛け気孔率およびかさ比重を測定した。

【0050】(4) 動弾性率

110×40×40mmの試料を電気炉内のコークス中に埋めて、一酸化炭素雰囲気下、1000℃又は1400℃で5時間加熱処理した。処理後の試料を室温まで放冷した後、ウルトラソニースコープを用いて、超音波伝播時間を測定し、下記式に基づいて動弾性率Eを求めた。

$$E = (L/t)^2 \cdot \rho$$

ここで、Lは超音波伝播距離（試料の長さ）（mm）、tは超音波伝播時間（μsec）、ρは試料のかさ比重である。

【0051】(5) 耐酸化試験

40×40×40mmの試料を電気炉（大気）中で1400℃、10時間保持した後、切断し、切断面において下側を除く3面での脱炭層の厚さを測定し、その平均値を算出した。

【0052】(6) 耐食性試験

110×60×40mmの試料を、回転侵食試験装置に取り付け、1700～1750℃に保った塩基度（CaO/SiO<sub>2</sub>）=1のslag中に1時間保持する工程を5回繰り返す試験を行い、試験後の切断面において溶損寸法を測定した。

【0053】〔合成例1〕グラファイト粒子aの製造  
カーボンブラック原料として、新日化カーボン株式会社製「HTC#20」を使用した。当該カーボンブラックは、FT（ファイン・サーマル）という種類のカーボンブラックで、平均一次粒子径が82nmのものである。この原料を直径60mm、高さ30mm、肉厚1mmのカーボン製ルツボに充填した。直径8.2mmの銅製パイプを外径22.5mm、高さ50mmに3重巻きしたコイルを作成し、コイル内に外径190mm、内径110mm、高さ110mmの窒化ケイ素製ルツボ内に、上記試料を充填したカーボン製ルツボを設置した。カーボン製ルツボの下部及び周囲には断熱材としてケイ砂を充填し、効率的に加熱できるようにした。試料を設置した後に、高周波発生装置からコイルに70kHz、12kWの高周波を9分間印加した。この間の温度変化を試料粉体中に差し込んだ熱電対で測定したところ、最高温度は1850℃であった。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト構造に由来するピークが観察されて、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から

算出される格子間距離は3.40Åであった。この粒子の平均一次粒子径は70nmであった。

【0054】〔合成例2〕グラファイト粒子bの合成  
合成例1で使用したのと同じカーボンブラックとチタン粉末とを、炭素元素とチタン元素のモル比が100:1となるように混合した以外は合成例1と同様にしてグラファイト粒子bを得た。この間の温度変化を試料粉体中に差し込んだ熱電対で測定したところ、約200℃から急激な温度上昇が認められ、発熱反応が開始した。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト構造に由来するピークが観察されて、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から算出される格子間距離は3.44Åであった。また、TiCの200回折線に由来する2θ=41.5°のピークも認められた。X線回折のチャートを図1に示す。この粒子の平均一次粒子径は71nmであった。

【0055】〔合成例3〕グラファイト粒子cの合成  
合成例1で使用したのと同じカーボンブラックとトリメトキシボランとを炭素元素とホウ素元素のモル比が50:1となるように混合した以外は合成例1と同様にしてグラファイト粒子cを得た。この間の温度変化を試料粉体中に差し込んだ熱電対で測定したところ、約1400℃から急激な温度上昇が認められ、発熱反応が開始した。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト構造に由来するピークが観察されて、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から算出される格子間距離は3.41Åであった。また、B<sub>4</sub>Cの021回折線に由来する2θ=37.8°のピークも認められた。この粒子の平均一次粒子径は72nmであった。

【0056】〔合成例4〕グラファイト粒子dの合成  
合成例1で使用したのと同じカーボンブラックとアルミニウム粉末と酸化ホウ素粉末とを炭素元素とアルミニウム元素とホウ素元素のモル比が10:2:1となるように混合した以外は合成例1と同様にしてグラファイト粒子dを得た。この間の温度変化を試料粉体中に差し込んだ熱電対で測定したところ、約1400℃から急激な温度上昇が認められ、発熱反応が開始した。得られた粒子のX線回折測定を行ったところ、グラファイト構造に由来するピークが観察されて、グラファイト粒子が生成していることが判明した。グラファイトの002面間隔に相当する回折線から算出される格子間距離は3.41Åであった。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の113回折線に由来する2θ=43.4°のピーク、及びB<sub>4</sub>Cの021回折線に由来する2θ=37.8°のピークも認められた。この粒子の平均一次粒子径は70nmであった。

【0057】以上、合成例1～4で得られたグラファイト粒子a～dについて、その原料、生成化合物及び平均粒径について表1にまとめて記載した。



【0058】

\* \* 【表1】

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4
出発原料 *1)	FT (HTC#20)	100	100	100	100
	チタン粉末		1		
	アルミニウム粉末				20
	トリメトキシボラン			2	
	酸化ホウ素				10
生成グラファイト粒子		a	b	c	d
生成鉱物		C	C TiC	C B <sub>4</sub> C	C B <sub>4</sub> C Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
平均粒径 (nm)		70	71	72	70

\*1) 数字は原料元素の配合モル比である。

【0059】【実施例1】粒度調製された純度98%の電融マグネシア100重量部、合成例1で得られたグラファイト粒子A2重量部、フェノール樹脂（ノボラックタイプのフェノール樹脂に硬化剤を添加したもの）3重量部を混合し、ニーダーで混練してからフリクションプレスで成形した後、250℃で8時間ベーキングした。その結果1400℃加熱処理後の見掛け気孔率は8.6%、かさ比重は3.13であった。また、1000℃で加熱処理した後の動弾性率は17.2GPaであり、1

400℃で加熱処理した後の動弾性率は19.7GPaであった。また脱炭層厚さは6.0mmであり、溶損寸法は10.2mmであった。

【0060】【実施例2～4、比較例1～3】配合する原料を表2に記載したとおり変更する他は実施例1と同様にして、耐火物を作成し、評価した。その結果を表2にまとめて示す。

【0061】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
マグネシア	100	100	100	100	100	100	100
グラファイトa	2						
グラファイトb		2					
グラファイトc			2				
グラファイトd				2	2		
FT (HTC#20)							
鱗状黒鉛						5	
膨張黒鉛							5
フェノール樹脂	3	3	3	3	3	3	3
1400℃熱処理後見掛け気孔率 (%)	8.6	8.9	8.8	8.7	8.7	9.2	12.4
1400℃熱処理後かさ比重	3.13	3.12	3.12	3.13	3.12	3.06	2.99
1000℃熱処理後動弾性率 (Gpa)	17.2	17.4	18.0	19.0	17.4	28.6	22.6
1400℃熱処理後動弾性率 (Gpa)	19.7	18.9	19.1	18.7	19.2	27.1	20.9
脱炭層厚さ (mm)	6.0	5.4	5.1	4.7	8.0	10.9	11.2
溶損寸法 (mm)	10.2	8.9	9.0	9.2	11.1	17.8	19.0

\* 1) 配合比は重量比である。

【0062】実施例1に示された黒鉛化されたカーボンブラックを使用した場合、比較例2に示す鱗状黒鉛や、比較例3に示す膨張黒鉛を5重量部配合した場合に比べて動弾性率が小さく、より少ない炭素配合で優れた耐熱衝撃性が得られており、脱炭層厚さ及び溶損寸法も小さく、優れた耐酸化性、耐食性を示している。また比較例1に示された黒鉛化されていないカーボンブラックを使用した場合と比較しても、脱炭層厚さ及び溶損寸法が小さく、優れた耐酸化性、耐食性を示している。これらのことより、本発明の製造方法で得られたグラファイト粒子を用いることの優位性が明らかである。

【0063】また、実施例2～4に示す、ホウ素、チタンあるいはアルミニウムを含有するグラファイト粒子を用いている例では、それらの元素を含有しないグラファ

イト粒子である実施例1の例に比べて脱炭層厚さ及び溶損寸法がさらに小さくなっており、耐酸化性、耐食性がさらに改善されていることがわかる。

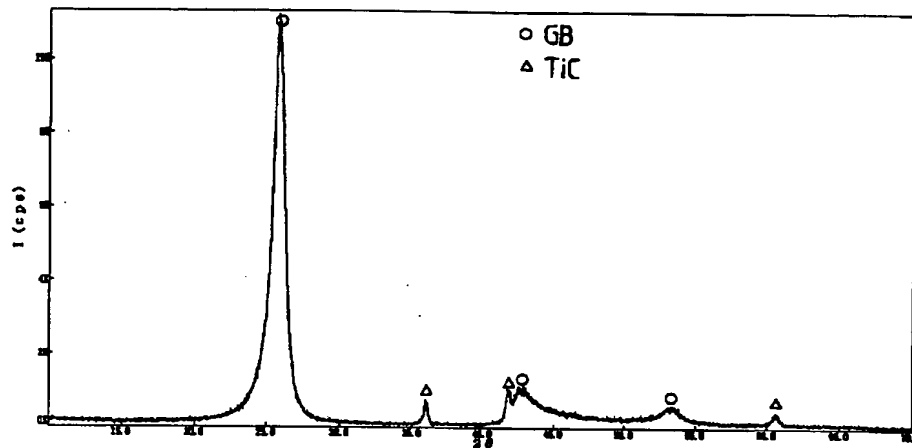
【0064】

【発明の効果】本発明のグラファイト粒子の製造方法によって、通常の加熱方式では極めて高い温度を要するカーボンブラックの黒鉛化を容易に進行させることができる。また、得られたグラファイト粒子を耐火物原料として用いることによって、炭素含有量を小さくしながら、耐熱衝撃性、耐酸化性及び耐食性に優れた耐火物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】グラファイト粒子bのX線回折チャートである。

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 落合 常巳  
大阪府高槻市東上牧 2 丁目 3 番 6 号  
(72) 発明者 高長 茂幸  
岡山県備前市香登西 433 番地の 2

(72) 発明者 大柳 満之  
滋賀県大津市瀬田大江町横谷 1 番地の 5  
龍谷大学内  
F ターム (参考) 4G030 AA07 AA16 AA35 AA36 AA46  
AA49 AA60 BA23 BA25 BA33  
GA01 GA14  
4G046 EA02 EA03 EA05 EA06 EB02  
EC02